

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-182911

(43)公開日 平成10年(1998) 7月 7日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	F I	
C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	
B 2 7 N 3/02		B 2 7 N 3/02	D
C 0 8 J 9/06	C E V	C 0 8 J 9/06	C E V
// (C 0 8 L 27/06			
33: 12)			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-357134	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成8年(1996)12月26日	(71)出願人	000108214 ゼオン化成株式会社 東京都港区芝公園二丁目4番1号
		(72)発明者	永瀬 敏夫 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(72)発明者	中山 昭 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
		(74)代理人	弁理士 和田 靖郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 均一微細な発泡セル構造と平滑な表皮とを有し、機械的強度の大きい、しかも木質感に富み、建材や家具材に適する成形品を与えることのできる塩化ビニル系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)塩化ビニル系樹脂100重量部、(B)メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50～90℃で、かつ比粘度が1.5～4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7～30重量部、(C)熱分解型発泡剤0.1～3.0重量部、及び、(D)平均粒径50～500μmの木粉5～150重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)塩化ビニル系樹脂100重量部、(B)メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50～90℃で、かつ比粘度が1.5～4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7～30重量部、(C)熱分解型発泡剤0.1～3.0重量部、及び、(D)平均粒径50～500 μ mの木粉5～150重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は木粉を配合した塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくは均一微細な発泡セル構造と平滑な表皮とを有し、しかも木質感に富み、建材や家具材に適する成形品を与えることのできる塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】木材は光合成により繰返し生産ができるので、石油系樹脂とは異なる豊かな将来性のある資源として見直されている。成長の早い樹種で森林育成を行い、大気中に増大した炭酸ガス濃度を低減して健全な地球環境を再生しつつ、一方で計画的に伐採して木材を資源として人類の生活に役立てる試みが行われつつある。このような状況の下で、機械的強度が大きく成形加工の容易な汎用樹脂である塩化ビニル系樹脂に、木粉を配合して、建築用資材に多用される塩化ビニル系樹脂組成物を開発できれば、調和のとれた地球資源利用の道が大きく開拓されることになる。従来、木材に似た外観や触感を現出する目的で、塩化ビニル樹脂に木粉を配合して成形することがしばしば行われている。しかし、木粉を相当量配合した塩化ビニル系樹脂組成物は、引張り強さなどの機械的強度が大幅に低下することや、いまだ天然の木質感が実現できていない問題を有している。

【0003】木目の明瞭化や加工のし易さを改善するため、木粉の他の尿素樹脂を添加した塩化ビニル系樹脂組成物が提案されている(特開昭60-42007号公報、特開昭60-73807号公報、特開昭60-73808号公報)。また、木粉の他にマイカなどの無機充填剤と、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体又はABS樹脂を添加した塩化ビニル系樹脂組成物が、線膨張率が小さく、耐衝撃性及び成形性に優れることが開示された(特開昭60-192746号公報、特開昭60-192747号公報)。しかし、これらによっても木粉の均一混合性に欠け、かつ、成形品の木質感の現出が不十分である。無機粉末やプラスチック粉末を付着させた木粉をプラスチック加工時に配合することによって分散均一化は大幅に改善されたが(特開平5-177610号、特開平5-261708号)、単にこのような木粉を塩化ビニル系樹脂に配合するのみでは木質感に富んだ樹脂成形品はいまだ得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の状況に鑑み、均一微細な発泡セル構造と平滑な表皮とを有し、しかも機械的強度が落ちないで、かつ木質感に富み、窓枠等の建材や家具材に達する成形品を与えることのできる塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題に対し、塩化ビニル系樹脂に、加工助剤としての特定のガラス転移点を有するメチルメタクリレート系共重合体の存在下に、木粉を配合して発泡成形することにより上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、(A)塩化ビニル系樹脂100重量部、(B)メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50～90℃で、かつ比粘度が1.5～4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7～30重量部、(C)熱分解型発泡剤0.1～3.0重量部、及び、(D)平均粒径50～500 μ mの木粉5～150重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の組成物において(A)成分として使用される塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニルの単独重合体又は、主成分として塩化ビニルを50重量%以上含有する共重合体である。塩化ビニル共重合体の場合の共単量体としては、例えば、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；塩化アリル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、三フッ化塩化エチレンなどのハロゲン化オレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；イソブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリル-3-クロロ-2-オキシプロピルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのアリルエーテル類；アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メチルメタクリレート、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステル又はその酸無水物類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアクリルアミド類；アリルアミン安息香酸塩、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのアリルアミン及びその誘導体類などを挙げることができる。以上に例示した単量体は、共重合可能な単量体の一部に過ぎず、近畿化学協会ビニル部会編「ポリ塩化ビニル」日刊工業新聞社(1988年)75～104ページに例示さ

れている各種単量体が使用可能である。またエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、塩素化ポリエチレンなどの樹脂に、塩化ビニル又は塩化ビニルと前記した共重合可能な単量体とをグラフト重合したような樹脂も含まれる。これらの塩化ビニル系樹脂は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合など、従来から知られているいずれの製造法によって作られてもよい。平均重合度はJIS K 6721規定の測定法で400~1500が好ましく、より好ましくは600~1100の範囲にあるものを好適に使用することができる。塩化ビニル系樹脂の平均重合度が400より小さいと、発泡倍率が上がりにくい傾向があり、逆に1500より大きいと発泡セルに粗大なものが多く混在するおそれがある。

【0007】本発明において(B)成分として、メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50~90℃で、かつ比粘度が1.5~4.0であるメチルメタクリレート系共重合体が用いられる。メチルメタクリレートホモ重合体のガラス転移点は105℃であるので、(B)成分の共重合体を得るためには、メチルメタクリレートの共単量体としてこれよりガラス転移点が十分に低いホモ重合体を与える単量体を選定する必要がある。そのような単量体としては、メチルアクリレート(ホモ重合体のガラス転移点8℃)、エチルアクリレート(同-22℃)、n-プロピルアクリレート(同-52℃)、n-ブチルアクリレート(同-54℃)、イソブチルアクリレート(同-24℃)、n-オクチルアクリレート(同-65℃)、2-エチルヘキシルアクリレート(同-85℃)、n-ラウリルアクリレート(同15℃)、n-テトラデシルアクリレート(同20℃)、メトキシエチルアクリレート(同-85℃)、エトキシエチルアクリレート(同-50℃)、シクロヘキシルアクリレート(同15℃)、ベンジルアクリレート(同6℃)等のアクリレート類；n-アミルメタクリレート(同10℃)、n-オクチルメタクリレート(同-20℃)、n-デシルメタクリレート(同-65℃)、n-ラウリルメタクリレート(同-65℃)、n-セチルメタクリレート(同15℃)などのメタクリレート類；ブタジエン、イソプレン等のジエン類などが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に、n-ブチルアクリレートが好ましい。また、(B)成分の共重合体は、メチルメタクリレート単量体単位を60重量%以上含有してガラス転移点が60~90℃となる範囲であれば、メチルメタクリレート及び上記の共単量体と共重合可能な単量体を第三の単量体単位として含有してもよい。このような共重合可能な単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系化合物；(メタ)アクリロニトリル、シアン化

ビニリデンなどの不飽和ニトリル類；2-ヒドロキシエチルマレエート、ヒドロキシブチルビニルエーテル、モノブチルマレエート、グリシジルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0008】(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体の粒子構造は、一段階の重合反応で得られる、粒子内がほぼ均一なポリマー組成であってもよいし、いわゆるコア-シェル構造等の断層毎に異なる重合体組成であってもよい。(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体の粒子構造がコア-シェル粒子の場合、コアとシェルの重量比は1/1~15/1であることが好ましく、コアとシェルのガラス転移点の差は50℃以下であることが好ましい。(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体のガラス転移点は50~90℃であることが必要で、60~75℃であることが好ましい。(B)成分のガラス転移点が50℃未満であると夏期に倉庫などで保存中に粉末どうしが固着(ブロッキング)を起し易く、また、(B)成分のガラス転移点が90℃より高いと成形品が発泡不良を起し易い。本発明において、ガラス転移点の測定は示差熱分析計で行なう。

【0009】(B)成分として用いられるメチルメタクリレート系共重合体は、その0.2grを溶解したクロロホルム溶液100mlの25℃における比粘度が1.5~4.0であることが必要で、2.0~3.0の範囲であると好ましい。上記比粘度の値が1.5未満の場合は成形品の表面が荒れ、また、4.0を越えると均一溶解に時間を要する。比粘度の調節には、重合反応温度の選定、ヒートデシルメルカプタン、四塩化炭素等の連鎖移動剤の使用等の一般的な方法を採用することができる。(B)成分のメチルメタクリレート系共重合体は、塩化ビニル系樹脂の溶融粘度特性を改良し、木粉を塩化ビニル系樹脂に均一に分散させ、発泡セルの膜強度を保持して破壊され難くする作用を有する。本発明における(B)成分の配合量は、前記(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部当たり7~30重量部が必要で、好ましくは10~20重量部である。(B)成分の配合量が7重量部未満であると、発泡時の膜強度の保持力が弱くなって発泡セルが破壊され易い。また、配合量が30重量部を越えると溶融粘度が高くなり、発熱が大きくなって樹脂の熱劣化を起し易くなったり、発泡セルの大きさが不均一になり易い。

【0010】本発明組成物の(C)成分である熱分解型発泡剤としては、熱分解型有機発泡剤又は/及び熱分解型無機発泡剤が用いられる。前者の例としては、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゼンスルホンヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)、トルエンスルホンヒドラジド等のス

ルホニルヒドラジド類等が挙げられる。また、後者の例としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等が挙げられる。本発明には、上記の有機の又は／及び無機の熱分解型発泡剤の群から選択される1種または2種以上を用いることができる。本発明においては、トリフルオロメタン、石油エーテル等の低沸点の有機化合物を加熱、揮発させて発泡剤に用いることは不適當である。発泡セルが粗くなって成形品が釘止めやビス止めが利き難くなり、建材に向かないおそれがあるからである。本発明における(C)成分の熱分解型発泡剤の配合量は、(A)成分の塩化ビニル系樹脂100重量部当たり0.1~3.0重量部が必要で、好ましくは0.5~1.5重量部である。(C)成分の配合量が0.1重量部未満であると発泡倍率が小さくて得られる成形品の内部が木質感に欠ける傾向があり、逆に3.0重量部より多いと成形品表面が荒れたり、表面硬度が低下する傾向がある。

【0011】本発明においては、(D)成分として、平均粒径50~500 μ mの木粉が、塩化ビニル系樹脂(A)100重量部あたり5~150重量部、好ましくは22~120重量部、更に好ましくは25~100重量部用いられる。該木粉の配合量が5重量部より少ないと成形品に木質感を発現しにくく、また、150重量部を越えると成形品が脆弱なものとなる。本発明においては、前記(B)成分を配合することにより、木粉を20重量部を越える高部数配合しても塩化ビニル系樹脂に馴染みがよく、かつ均一に分散し得るので、発泡成形により、均一微細な発泡セルと平滑な表皮とを有し、しかも木質感を強く発現できるのである。本発明に用いられる木粉の樹種は特に限定されず、杉、ツガ、ラワン等の針葉樹や広葉樹の材木片、鉋屑、鋸屑等の木材を用い得る。これら木材から本発明の(D)成分を得るには、例えば、該木材を粉碎機により平均粒径が500 μ m以下の比較的丸味を帯びた木粉とするのが好ましい。本発明に用いられる木粉は、特開平5-177610号公報及び特開平5-261708号公報に開示されている、表面に硬い小粒子を付着させたものでもよい。硬い小粒子が木粉表面に付着する態様は、木粉への硬い小粒子の喰い込みを含む抱き込み結合、喰い込み結合された複数の硬い小粒子の相互による狭み込み結合等の、硬い小粒子の木粉表面部に対する押しつけ外力による付着であってもよいし、あるいは木粉に接着剤により硬い小粒子を付着させてもよい。この場合は上記の木粉を硬い小粒子1~50重量%と共にボールミル等に仕込み、窒素雰囲気下等粉塵爆発防止の処置を施して処理する。

【0012】本発明に用いられる(D)成分の平均粒径は50~500 μ m、好ましくは30~100 μ mである。ここに平均粒径とは、粉末を篩分析して目開きに対する累積重量%曲線を得、その50重量%に該当する目開きの値の読みをいう。(D)成分の平均粒径が50 μ

mより小さいと嵩比重が小さくなって組成物調製のための混合操作性が悪くなり、また500 μ mより大きいと成形品表面が荒れ、かつ発泡倍率が低下する。(D)成分中の水分は10重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以下である。本発明組成物には、上記の各成分に加えて、通常の塩化ビニル系樹脂の加工時に用いられる熱安定剤や滑剤のほか、紫外線吸収剤、耐衝撃強化剤、顔料、可塑剤、帯電防止剤等が適宜添加される。

【0013】本発明組成物を調製するには、通常、先ず(C)成分の熱分解型発泡剤を除く(A)、(B)及び(C)成分等を一括してヘンシェルミキサー等の混合機に投入して激しく攪拌混合しつつ120~160℃に昇温する。この混合の過程で木粉に吸収されている水分を揮散させる。上記温度に到達したら混合物をクーリングミキサーに移して(C)成分の熱分解型発泡剤を添加してから50~60℃に温度を下げる。取出された粉末状の混合物をそのまま成形用のコンパウンドとすることができ、通常、次いで、ペレット化する。ペレット作成の好ましい方法としては、二軸押出機を用い、150~170℃にて、かつベント孔から木粉中の残留水分を排出しつつペレットを製造する方法が挙げられる。上記の本発明組成物の調製方法において、ヘンシェルミキサー等での当初の混合時に発泡剤を除く全成分を一括投入して混合することにより、嵩比重が大きく、又顔料等添加剤が均一分散した混合物を得ることができる。本発明組成物を用いて、天然木材に似た塩化ビニル系樹脂成形品を得るための成形方法としては、特に制限はないが通常押出成形法が採られる。

【0014】以下に本発明の態様を記す。

(1) (A)塩化ビニル系樹脂100重量部、(B)メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50~90℃で、かつ比粘度が1.5~4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7~30重量部、(C)熱分解型発泡剤0.1~3.0重量部、及び、(D)平均粒径50~500 μ mの木粉5~150重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

(2) 塩化ビニル系樹脂の平均重合度が400~1500である上記(1)の塩化ビニル系樹脂組成物。

(3) (A)塩化ビニル系樹脂100重量部、(B)メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50~90℃で、かつ比粘度が2.0~3.0であるメチルメタクリレート系共重合体7~30重量部、(C)熱分解型発泡剤0.1~3.0重量部、及び、(D)平均粒径50~500 μ mの木粉5~150重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

(4) 塩化ビニル系樹脂の平均重合度が400~1500である上記(3)の塩化ビニル系樹脂組成物。

(5) (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が60〜75℃で、かつ比粘度が1.5〜4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7〜30重量部、(C) 熱分解型発泡剤0.1〜3.0重量部、及び、(D) 平均粒径50〜500 μ mの木粉5〜150重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

(6) 塩化ビニル系樹脂の平均重合度が400〜1500である上記(5)の塩化ビニル系樹脂組成物。

(7) (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が60〜75℃で、かつ比粘度が2.0〜3.0であるメチルメタクリレート系共重合体7〜30重量部、(C) 熱分解型発泡剤0.1〜3.0重量部、及び、(D) 平均粒径50〜500 μ mの木粉5〜150重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

(8) 塩化ビニル系樹脂の平均重合度が400〜1500である上記(7)の塩化ビニル系樹脂組成物。

(9) (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50〜90℃で、かつ比粘度が1.5〜4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7〜30重量部、(C) 熱分解型発泡剤0.1〜3.0重量部、及び、(D) 平均粒径50〜500 μ mの木粉22〜120重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

(10) (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が50〜90℃で、かつ比粘度が2.0〜3.0であるメチルメタクリレート系共重合体7〜30重量部、(C) 熱分解型発泡剤0.1〜3.0重量部、及び、(D) 平均粒径50〜500 μ mの木粉22〜120重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

(11) (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が60〜75℃で、かつ比粘度が1.5〜4.0であるメチルメタクリレート系共重合体7〜30重量部、(C) 熱分解型発泡剤0.1〜3.0重量部、及び、(D) 平均粒径50〜500 μ mの木粉22〜120重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

(12) (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部、(B) メチルメタクリレート単位を60重量%以上含有し、共重合体のガラス転移点が60〜75℃で、かつ比粘度が2.0〜3.0であるメチルメタクリレート系共重合体7〜30重量部、(C) 熱分解型発泡剤0.1〜3.0重量部、及び、(D) 平均粒径50〜500 μ mの木粉

5〜150重量部を配合してなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【0015】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて、本発明の樹脂組成物について具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、部数、%は重量基準である。メチルメタクリレート系共重合体A〜Gを下記により調製した。

【0016】メチルメタクリレート系共重合体製造例1
ステンレス製反応器に水150部を入れて脱気後、メチルメタクリレート85部、n-ブチルアクリレート15部、炭素数12〜18のソジウムアルキルサルフェート1部及び過硫酸カリウム0.1部を添加し、攪拌しつつ重合温度55℃にて乳化重合を行い、少量サンプリングした反応液の固形分濃度により重合率91%を確認してから反応を終了させ、ラテックスを得た。得られたラテックスを50℃の1重量%硫酸アルミニウム水溶液に攪拌下で添加し、更に90℃に加熱して塩析、凝固し、脱水、洗浄してから乾燥して共重合体Aを得た。共重合体Aの組成、示差熱分析計(SEIKO SSC/520 DSC220)で測定したガラス転移点、比粘度、凝固性及び固着性を表1に示す。凝固性の評価は次によった。即ち、凝固で得られた粉体50gにカーボン0.05gを添加し、ロータップ30分の篩分析を行い、下記3段階で評価する。

○: 50重量%通過径が150〜500 μ mで、かつ、150メッシュ通過量 <1重量%

△: 50重量%通過径が150〜500 μ mで、かつ、150メッシュ通過量 1〜5重量%

×: 50重量%通過径が150〜500 μ mで、かつ、150メッシュ通過量 >5重量%

また、凝固粉体の固着性の評価は次によった。内容が直径77mm、長さ75mmの円筒に凝固粉体を自然落下にて充填し、その上に荷重を1分間かけて取り除き、容器を横に倒して1分間以内に粉体のまとまりが崩れるか否かを観察する。崩れる場合は順次荷重を増し、粉体が崩れずに固着する荷重を調べ、下記3段階で評価する。

○: 1000gの荷重でも固着しない。

△: 500〜1000gの荷重で固着する。

×: 500gより小さな荷重で固着する。

【0017】メチルメタクリレート系共重合体製造例2
メチルメタクリレートを80部とし、n-ブチルアクリレート15部の代りにエチルアクリレート20部としたほかはメチルメタクリレート系共重合体製造例1と同様に行い、共重合体Bを得た。共重合体Bの組成等の試験結果を同様に表1に示す。

【0018】メチルメタクリレート系共重合体製造例3
ステンレス製容器に水150部を入れて脱気し、炭素数12〜18のソジウムアルキルサルフェート0.8部、ラウリルアルコール0.8部、ラウロイルパーオキシイ

ド0.2部、メチルメタクリレート60部、メチルアクリレート30部及びスチレン10部を仕込んで室温下で30分混合後ホモジナイザーで均質処理してステンレス製反応器に移した。反応器を昇温して反応温度を55℃に維持して重合反応を行い、少量サンプリングした反応液の固形分濃度により重合率90%を確認してから反応を終え、ラテックスを得た。メチルメタクリレート系共重合体製造例1と同様に塩析、洗浄、乾燥して樹脂Cを得た。樹脂Cの組成等の試験結果を表1に示す。

【0019】メチルメタクリレート系共重合体製造例4
メチルメタクリレートを90部とし、n-ブチルアクリレート15部の代りにエチルアクリレート10部としたほかはメチルメタクリレート系共重合体製造例1と同様に行い、共重合体Dを得た。共重合体Dの組成等の試験結果を同様に表1に示す。

【0020】メチルメタクリレート系共重合体製造例5
メチルメタクリレートを65部とし、メチルアクリレートとスチレンの合計40部の代りに2-エチルヘキシルアクリレート35部とし、トードデシルメルカプタン0.1部を添加したほかはメチルメタクリレート系共重合体製造例3と同様に行い、共重合体Eを得た。共重合体Eの組成等の試験結果を同様に表1に示す。

【0021】メチルメタクリレート系共重合体製造例6
メチルメタクリレートを40部とし、n-ブチルアクリレート15部の代りにメチルアクリレート60部としたほかはメチルメタクリレート系共重合体製造例1と同様に行い、共重合体Fを得た。共重合体Fの組成等の試験結果を同様に表1に示す。

【0022】メチルメタクリレート系共重合体製造例7
メチルメタクリレートを70部とし、n-ブチルアクリレート15部の代りにエチルアクリレート30部とし、トードデシルメルカプタン0.3部を添加したほかはメチルメタクリレート系共重合体製造例1と同様に行い、共重合体Gを得た。共重合体Gの組成等の試験結果を同様に表1に示す。

【0023】メチルメタクリレート系共重合体製造例8
n-ブチルアクリレートに替えてエチルアクリレートをを用いたほかはメチルメタクリレート系共重合体製造例1と同様に行い、共重合体Hを得た。共重合体Hの組成等の試験結果を同様に表1に示す。

【0024】発泡成形品の特性を下記の方法により調べた。

1) 発泡セル状態

成形品の切断面を光学顕微鏡にて観察し、下記のランクで評価する。

A: セルの径が100μm以下の微細でかつ均一な状態である。

B: 破壊されて粗くなったセルが散見される。

C: 破壊されて粗くなったセルが多い。

D: 破壊されて粗くなったセルが大部分である。

2) 成形品表面性状

成形品の表面から目視及び指触し、下記のランクで評価する。

A: 滑らか

B: 若干皸肌状

C: 皸肌

D: 粒状突起が多い。

3) 真比重及び成形品比重

JIS K 7112による水中置換法で測定。

4) 成形品発泡倍率

上記測定による比重の値を用い、下式により求める。

発泡倍率 = 真比重 / 成形品比重

5) 引張り強さ

JIS K 7113の1号試験片で引張速度10mm/minで測定する。

【0025】実施例1~4, 比較例1~7

表2に示す種類と量の各成分をヘンシェルミキサーにて次の要領でブレンドした。塩化ビニル樹脂、メタクリル酸エステル系樹脂（ただし比較例1を除く）、木粉、熱安定剤、滑剤、充填剤及び顔料を仕込んで混合しつつ水蒸気を揮発させた。温度が上昇して140℃になったら混合物をクーリングミキサーに移して混合し、60℃まで温度が下がってから発泡剤を添加した。得られた粉末状の混合物は、シリンダー径65mmの一軸押出機を用いて下記条件にてペレットにした。尚、ベント孔から木粉に残る水分を揮発させた。

スクリュウ: L/D = 24、圧縮比2.5、回転数30rpm

設定温度: C₁ = 130℃、C₂ = 140℃、C₃ = 150℃

C₄ = 160℃、ヘッド160℃、ダイス160℃

ダイス: 3mmφペレット×12穴

ランド長さ: 10mm

こうして得られたペレットを、シリンダー径40mmの一軸押出機により下記条件にて押出発泡成形した。成形品の特性を表1に示す。

スクリュウ: L/D = 24、圧縮比2.5、回転数25rpm

設定温度: C₁ = 140℃、C₂ = 160℃、C₃ = 170℃

C₄ = 180℃、ヘッド160℃、D₁ = 160℃

D₂ = 160℃

ダイス: 厚み4mm幅×50mmベルト

ランド長さ: 5mm

【0026】

【表1】

共重合体	組成重量比						ガラス転移点 ℃	比粘度	凝固性	固着性
	MMA	MA	EA	n-BA	2-EHA	ST				
A	85			15			89	3.6	○	○
B	80		20				76	3.2	○	○
C	60	30				10	77	2.9	○	○
D	90		10				92	4.0	△	○
E	65				35		48	1.8	○	×
F	40	60					47	3.4	○	×
G	70		30				71	1.9	○	○
H	85		15				85	4.4	△	○

【0027】注

MMA : メチルメタクリレート
MA : メチルアクリレート
EA : エチルアクリレート
n-BA : n-ブチルアクリレート

2-EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

ST : スチレン

【0028】

【表2】

			実施例				比較例						
			1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
配合重量部	塩化ビニル共重合体A	*1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	" B		15	10	—	—	—	—	—	—	—	5	35
	" C		—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—
	" D		—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—
	" E		—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
	" F		—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—
	" G		—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—
	" H		—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—
	アゾジカルボン酸アミド		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	木粉1	*2	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	木粉2	*3	—	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	熱安定剤	*4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
特性	滑剤	*5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	充填剤	*6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	顔料	*7	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	発泡セル状態		A	A	A	A	C	A	A	A	B	C	B
性	成形品表面性状		A	A	A	A	B	B	B	B	B	C	C
	真比重		1.49	1.50	1.48	1.50	1.48	1.50	1.49	1.49	1.50	1.49	1.50
	成形品比重		0.74	0.75	0.74	0.75	0.81	0.78	0.75	0.75	0.79	0.99	0.88
	成形品発泡倍率		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	1.1	2.2

【0029】注

*1 ZEST700L、新第一塩ビ(株)製、塩化ビニル樹脂、平均重合度680
*2 酸化チタン粒付着木粉、ミサワテクノ(株)製、E60-T5-3、酸化チタン含有量5重量%、平均粒径60 μ m、含水率5%
*3 セルユント、(株)シマダ商会製、木粉、平均粒径80 μ m、水分5重量%
*4 三塩基性硫酸鉛/ステアリン酸鉛複合熱安定剤
*5 ポリエチレンワックス

*6 炭酸カルシウムCCR、白石カルシウム(株)

製、平均粒径0.08 μ m

*7 カーボンブラック(TPH0012、東洋インキ製造株式会社製)/縮合アゾレッド(TXH4360、同社製)/ビスアゾイエロー(TXH2110、同社製)複合顔料

【0030】本発明の要件を備えた組成物を用いて成形した実施例1~4では、発泡セル状態及び表面性状が良好で十分な発泡倍率を有する成形品が得られた。しかし、メチルメタクリレート系共重合体のガラス転移点が

90℃を越える共重合体Dを用いた比較例1では破壊されて粗くなったセルが多くて若干絞肌状の表面を有する発泡体が得られ、逆に、ガラス転移点が50℃未満の共重合体EまたはFを用いた比較例2または同3では発泡セル状態は良好であったが発泡体の表面は若干絞肌状で不満足の結果となった。メチルメタクリレート系共重合体の比粘度が規定より小さい共重合体Gを用いた比較例4も若干絞肌状の発泡体表面を与え、逆に、比粘度が規定より大きい共重合体Hを用いた比較例5は発泡体のセ

ル状態、表面共にやや粗く、発泡倍率も劣る結果を与えた。メチルメタクリレート系共重合体の配合部数が規定より小さい比較例6や規定より多い比較例7では、共にセル状態及び表面の粗い発泡体を得られた。

【0031】

【発明の効果】本発明組成物を用いることにより、均一微細な発泡セル構造と平滑な表皮とを有し、しかも木質感に富んで十分な機械的強度を持つ、建材や家具材に達する成形品が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 赤谷 晋一
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
ゼオン化成株式会社川崎研究所内

(72)発明者 小林 俊哉
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
ゼオン化成株式会社川崎研究所内